

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37593 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09739 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1999 (10.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 886.0 19. Dezember 1998 (19.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE). STUTE, Jutta [DE/DE]; Geisselstrasse 26-36, D-50823 Köln (DE). WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Louvecien-nesstrasse 33, D-40764 Langenfeld (DE). PODUBRIN, Stefan [DE/DE]; Sophienstrasse 2, D-40597 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: TENSIDE GRANULATES (54) Bezeichnung: TENSIDGRANULATE (57) Abstract <p>The invention relates to tenside granulates consisting of the following: (a) 75 to 97 wt. % fatty alcohol sulphates and (b) 3 to 25 wt. % olefin sulphonates, on the condition that these quantities total 100 wt. %.</p> (57) Zusammenfassung <p>Vorgeschlagen werden Tensidgranulate, bestehend aus (a) 75 bis 97 Gew.-% Fettalkoholsulfate und (b) 3 bis 25 Gew.-% Olefinsulfonate, mit der Massgabe, dass sich die Mengen zu 100 Gew.-% ergänzen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Tensidgranulate

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Tensidgranulate aus Fettalkoholsulfaten und Olefinsulfonaten, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung von Olefinsulfonaten zur Verbesserung der Kaltwasserlöslichkeit von Fettalkoholsulfat-Granulaten.

Stand der Technik

Anionische Tenside, insbesondere Alkylsulfate bzw. Fettalkoholsulfate, stellen wichtige Bestandteile von Wasch- Spül- und Reinigungsmitteln dar. Durch die Herstellung bedingt fallen sie als wäßrige Pasten mit Wassergehalten von 30 bis 75 Gew.-% an. Um feste Produkte zu erhalten, werden die wäßrigen Pasten beispielsweise im Sprühturm getrocknet oder durch Trocknung und gleichzeitige Granulierung, insbesondere in der Wirbelschicht, hergestellt. So ist beispielsweise aus der Europäischen Patentschrift **EP 0603207 B** bekannt, daß wäßrige Pasten von Alkylsulfaten in der kontinuierlichen Wirbelschicht durch Trocknung und gleichzeitige Granulierung in Granulate mit hohem Schüttgewicht überführt werden können. Nach diesem Verfahren ist es auch möglich, anorganische oder organische Trägermaterialien zuzumischen.

C_{16/18}-Fettalkoholsulfatgranulate, welche durch Trocknung und gleichzeitige Granulierung hergestellt werden, zeigen bei niedrigen Temperaturen eine unzureichende Löslichkeit und Dispergierbarkeit. Da die Lösung dieses Problems für Kaltwaschprozesse von großer Bedeutung ist, bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, das Löse- und Dispergierverhalten von C_{16/18}-Fettalkoholsulfaten in granularer Struktur bei niedrigen Temperaturen zu verbessern.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Tensidgranulate, bestehend aus

(a) 75 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 95 Gew.-% Fettalkoholsulfate und

(b) 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% Olefinsulfonate,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten, bei dem man die wäßrige Paste der Komponente (a) in Gegenwart der Komponente (b) einer Trocknung unter gleichzeitiger Granulierung unterwirft. Ein zusätzlicher Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Olefinsulfonaten in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% zur Verbesserung der Kaltwasserlöslichkeit von Fettalkoholsulfat-Granulaten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Olefinsulfonate bereits in geringen Mengen das Löse- und Dispergierverhalten von C_{16/18} Fettalkoholsulfaten in granularer Struktur auch bei niedrigen Temperaturbereichen verbessern. Vorteilhaft ist daher der Einsatz von Olefinsulfonat- Fettalkoholsulfat-Granulaten für Waschprozesse bei niedrigen Temperaturen.

Fettalkoholsulfate

Unter Fettalkoholsulfaten, welche die Komponente (a) bilden, sind Alkylsulfate der Formel (I) zu verstehen,



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Fettalkoholsulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die vorzugsweise durch Sulfatierung von nativen Fettalkoholen oder synthetischen Oxoalkoholen und nachfolgender Neutralisation erhalten werden. Typische Beispiele für Fettalkoholsulfate stellen die Natriumsalze von Sulfatierungsprodukten des Capronalkohols, Caprylalkohols, 2-Ethylhexylalkohols, Caprinalkohols, Laurylalkohols, Isotridecylalkohols, Myristylalkohols, Cetylalkohols, Palmoleylalkohols, Stearylalkohols, Isostearylalkohols, Oleylalkohols, Elaidylalkohols, Petroselinylalkohols, Linolylalkohols, Linolenylalkohols und Elaeostearylalkohols sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Vorzugsweise werden Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Typische Beispiele hierfür sind technische Talgfettalkoholsulfate.

Olefinsulfonate

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten als weiteren Bestandteil (b) Olefinsulfonate, die man üblicherweise durch Anlagerung von SO_3 an Olefine der Formel (II) und nachfolgender Hydrolyse und Neutralisation erhält,



wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H oder Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß R^2 und R^3 zusammen mindestens 6 und vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisen. Hinsichtlich Herstellung und Verwendung sei auf den Übersichtsartikel **J.Am.Oil. Chem.Soc. 55, 70 (1978)** verwiesen.

Es können innenständige Olefinsulfonate, aber vorzugsweise α -Olefinsulfonate eingesetzt werden, die sich ergeben, wenn R^2 oder R^3 für Wasserstoff steht. Typische Beispiele für genutzte Olefinsulfonate sind die Sulfonierungsprodukte, die man erhält, indem man SO_3 mit 1-, 2-, 3-, 4-Octen, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Decen, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-Dodecen, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-Tetradecen, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-Hexadecen, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-Octadecen, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-Eicosen und 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- und/oder 11-Docosen umsetzt. Nach erfolgter Sulfonierung wird eine Hydrolyse und Neutralisation durchgeführt, wonach das Olefinsulfonat als Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium-, Glucammonium-, vorzugsweise als Natrium-Salz in der Mischung vorliegt. Das hydrolysierte α -Olefinsulfonierungsprodukt, d.h. die α -Olefinsulfonate, setzen sich vorteilhafterweise aus ca. 60 Gew.-% Alkansulfonate und ca. 40 Gew.-% Hydroxyalkansulfonate zusammen; hiervon sind vorzugsweise 80 bis 85 Gew.-% Mono- und 15 bis 20 Gew.-% Disulfonate.

Es können sowohl Olefinsulfonate als wäßrige Paste, beispielsweise Natriumolefinsulfonat ($\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$), Elfan® OS 46 A (Fa. Akzo Nobel), als auch als wasserfreie Produkte, beispielsweise Natriumolefinsulfonat ($\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$), Elfan® OS 46 P (Fa. Akzo Nobel), eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1, bei dem man die wäßrige Paste der Komponente (a) in Gegenwart der Komponente (b) einer Trocknung unter gleichzeitiger Granulierung unterwirft.

SKET-Granulierung

Eine bevorzugte Möglichkeit besteht darin, die wäßrige Tensidpaste einer sogenannten SKET-Granulierung zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die

vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich in der Wirbelschicht erfolgt. Dabei kann die wäßrige Paste der Komponente (a), beispielsweise eine 30 bis 65 gew.-%ige Tensidpaste, und die Komponente (b) gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Sofern Komponente (b) als Feststoff vorliegt, empfiehlt sich eine Zugabe über eine Feststoffzudosierung in die Wirbelschichtapparatur. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die SKET-Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350 °C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der SKET-Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein SKET-Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus der Fettalkoholsulfatpaste, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Fettalkohol-Tensiden und mit Olefinsulfonaten umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. In diesem Zusammenhang wird auf die Lehre der Deutschen Patentanmeldungen **DE 4303211 A1** und **DE 4303176 A1** verwiesen, deren Inhalt hiermit ausdrücklich eingeschlossen wird.

Flash dryer

Die gleichzeitige Trocknung und Granulierung kann auch in einem horizontal angeordneten Dünnschichtverdampfer mit rotierenden Einbauten erfolgen, wie er z.B. von der Firma VRV unter der Bezeichnung "Flash Dryer" vertrieben wird. Hierbei handelt es sich, vereinfacht dargestellt, um ein Rohr, das über mehr Zonen hinweg unterschiedlich temperiert werden kann. Über eine oder mehrere Wellen, die mit Blättern oder Flugscharen als rotierende Einbauten versehen sind, wird das pastöse Einsatzmaterial, das über eine Pumpe eindosiert wird, gegen die beheizte Wandung geschleudert, an der die Trocknung in einer dünnen Schicht von typischerweise 1 bis 10 mm Stärke erfolgt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, an den Dünnschichtverdampfer einen Temperaturgradienten von 170 (Produkteinlaß) auf 20 °C (Produktaustrag) anzulegen. Hierzu können beispielsweise die beiden ersten Zonen des Verdampfers auf 160 °C geheizt und die letzte auf 20 °C gekühlt werden. Höhere Trocknungstemperaturen haben sich im Hinblick auf die thermische Labilität der Einsatzstoffe als nicht vorteilhaft erwiesen. Der Dünnschichtverdampfer wird bei atmosphärischem Druck betrieben und im Gegenstrom mit Luft (Durchsatz 50 bis 150 m³/h) begast. Die Eintrittstemperatur des Gases liegt in der Regel bei 20 bis 30, die Austrittstemperatur bei 90 bis 110 °C.

Neben der Trocknung und Granulierung neutralisierter Tensidpasten ist es ebenso möglich, die sauren Sulfierungsprodukte einer Sprühneutralisation zu unterwerfen, wie sie beispielsweise in der **EP 0319819 A1** beschrieben wird. Dabei werden die Säure und eine hochkonzentrierte wäßrige Natronlauge getrennt mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt, anschließend in stöchiometrischen Mengen zusammengeführt, in einer Mehrstoffdüse neutralisiert und bei einem hohen Treibgasdruck in die Trocknungs- bzw. Granulierungsanlagen versprüht.

Ein Vorteil der Granulate besteht darin, daß sie nicht klebrig sind und hohe Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1200 und vorzugsweise 500 bis 800 g/l besitzen.

Weitere Herstellungsmöglichkeiten

Eine weitere Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Tensidgranulate herzustellen, besteht darin, die wäßrigen Tensidpasten aus den Komponenten (a) und (b) einer Vakuumtrocknung zu unterwerfen. Dabei werden die wäßrigen Pasten aus den erfindungsgemäßen Tensiden, beispielsweise eine 30 bis 65 gew.-%ige Tensidpaste, vollständig eingedampft und der wasserfreie Rückstand im Anschluß zu Granulaten aufgemahlen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Granulate bestehen aus den Komponenten (a) und (b) in den folgenden Mengen – bezogen auf den Feststoffanteil –:

- (a) 75 bis 97, vorzugsweise 85 bis 95 Gew.-% Fettalkoholsulfat und
- (b) 3 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% Olefinsulfonate.

Hierbei besteht die Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Angaben verstehen sich jeweils auf den Aktivsubstantzgehalt der Komponenten. Die erfindungsgemäßen Granulate können nach der Trocknung und gleichzeitigen Granulierung noch Restmengen an Wasser, vorzugsweise unter 5 Gew.-% - bezogen auf Granulate – aufweisen.

Durch den Zusatz der Olefinsulfonate kann die Kaltwasserlöslichkeit der Fettalkoholsulfat-Granulate erheblich verbessert werden. Demgemäß ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Olefinsulfonaten in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% zur Verbesserung der Kaltwasserlöslichkeit von Fettalkoholsulfat-Granulaten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Olefinsulfonat-Fettalkoholsulfat-Granulate werden nach einem weiteren Gegenstand der Erfindung zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln verwendet. Sie können in üblichen Mengen, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.% – bezogen auf Mittel – enthalten sein.

Neben den erfindungsgemäßen Granulate können die Wasch-, Spül und Reinigungsmittel noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise anionische Tenside, nichtionische Tenside, Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Waschkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe enthalten.

Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkyl-ethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Als feste **Builder** wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeig-

nete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch γ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 B**, **EP 0026529 A** und **DE 3526405 A** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x})\text{O}_{20}$	Montmorillonit
$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Li}_z)\text{O}_{20}$	Hectorit
$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Al}_z)\text{O}_{20}$	Saponit

mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist

vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A** und **EP 0028432 A** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen **DE 4221381 A** und **DE 4300772 A** erhalten werden. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A** beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können **Bleichaktivatoren** in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Als **Enzyme** kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel.

Die Mittel können als **optische Aufheller** Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpho-

lino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Als schmutzabweisenden Polymere („soil repellants“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche **Schauminhibitoren** zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silikon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Beispiele

Beispiel 1:

Wäßrige Pasten aus C_{16/18} Fettalkoholsulfaten und verschiedenen Mengen α -Olefinsulfonat [Sodiumolefinsulfonat (C₁₄-C₁₆), Elfan® OS 46, Fa. Akzo Nobel, 1], C_{12/14} Fettalkoholsulfat-Natrium-Salz (V1) und Ocenolsulfat-Natrium-Salz (V2) wurden einer Vakuumtrocknung unterzogen und anschließend zu Granulaten aufgemahlen. Die Löslichkeit dieser Granulate wurde in einem Handwaschtest untersucht und die Rückstandsmenge in Gew.-% (Tabelle 1) bestimmt. Das α -Olefinsulfonat (1) verbessert bereits bei 5 %igem Zusatz zum C_{16/18} Fettalkoholsulfat im Vergleich zu V1 und V2 die Löse- und Dispergierungseigenschaften.

Tabelle 1:

Löslichkeit von C_{16/18} Fettalkoholsulfat im Handwaschtest (Gew.-% Rückstand)

Zusatz (Gew.-%)	1 α -Olefinsulfonat	V1 C _{12/14} Fettalkoholsulfat-Natrium-Salz	V2 Ocenolsulfat-Natrium-Salz
5	6,6	37,4	32,4
10	4,4	37,0	32,2
15	9,0*)	36,7	28,0

*) Durch Vergelung kann es zu Verfälschungen der Ergebnisse kommen.

Beispiel 2:

Einsatzstoffe

- (a) C_{16/18} Fettalkoholsulfat: Sulfopon® T 55 (51,5 Gew.-% Aktivsubstanz)
- (b) α -Olefinsulfonat: Elfan® OS 46 (37,0 Gew.-% Aktivsubstanz)
- (c) C_{12/14} Fettalkoholsulfat: Texapon® LS 35 (35,2 Gew.-% Aktivsubstanz)
- (d) Ocenolsulfat-Natrium-Salz (59,7 Gew.-% Aktivsubstanz)

Tabelle 2:**Einsatzkonzentrationen der wäßrigen Pasten (Gew.-%)**

Zusammensetzung	1	2	3	V1	V2	V3	V4	V5	V6
(a) + (b)	93,18 6,82	86,60 13,40	80,28 19,72	-	-	-	-	-	-
(a) + (c)	-	-	-	92,85 7,15	86,02 13,98	79,48 20,52	-	-	-
(a) + (d)	-	-	-	-	-	-	95,65 4,35	91,25 8,75	86,77 13,23
Pastenkonzentration	50,51	49,56	48,64	50,33	49,22	48,16	51,86	52,22	52,58
Anteil (b) an Paste	5	10	15	-	-	-	-	-	-
Anteil (c) an Paste	-	-	-	5	10	15	-	-	-
Anteil (d) an Paste	-	-	-	-	-	-	5	10	15

Herstellung der Granulate in der Wirbelschicht

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Pasten **1** bis **3** und die Vergleichspasten **V1** bis **V6** wurden jeweils in unterschiedlichen Versuchsansätzen in die Wirbelschichtanlage eingedüst.

Kenndaten des Verfahrens:

Zuluftmenge: 720 bis 750 Nm/h
 Zulufttemperatur: 140 bis 150 °C
 Luftaustrittstemperatur: 80 bis 85 °C
 Verdüsungsmenge: 21 bis 30 kg/h
 Abzugsluft: 120 bis 130 Nm/h
 Dauer des Versuches: 4 h
 Produktmenge: 15 kg

Es wurden Tensidgranulate mit folgenden Kenndaten erhalten:

Schüttgewicht: 500 bis 650 g/l

Aktivsubstanzgehalt: 88 bis 97 %
Restfeuchte: 2,0 bis 3,0 Gew.-%

Löslichkeitstest

Die Löslichkeit der erhaltenen Granulate **1**, **V1** und **V4** wurde in einem Handwaschtest untersucht und der Rückstand bestimmt. Tensidgranulate, die neben 95 Gew.-% C_{16/18} Fettalkoholsulfat 5 Gew.-% α -Olefin sulfonat enthalten (**1**), zeigen eine verbesserte Löslichkeit (Rückstand: 7,0 Gew.-%) im Vergleich zu Granulaten, die 5 Gew.-% C_{12/14} Fettalkoholsulfat (**V1**, Rückstand: 40,0 Gew.-%) oder Ocenolsulfat-Natrium-Salz (**V4**, Rückstand: 35,0 Gew.-%).

Patentansprüche

1. Tensidgranulate, bestehend aus

- (a) 75 bis 97 Gew.-% Fettalkoholsulfate und
- (b) 3 bis 25 Gew.-% Olefinsulfonate,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Tensidgranulate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Fettalkoholsulfate der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

3. Tensidgranulate nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Olefinsulfonate enthalten, die man durch Anlagerung von SO_3 an Olefine der Formel (II) und nachfolgender Hydrolyse und Neutralisation erhält,



wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H oder Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß R^2 und R^3 zusammen mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

4. Tensidgranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Olefinsulfonate enthalten, die sich aus ca. 60 % Alkansulfonate und ca. 40 % Hydroxyalkansulfonate, wovon 80 bis 85 % Mono- und 15 bis 20 % Disulfonate sind, zusammensetzen.

5. Tensidgranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus

- (a) 85 bis 95 Gew.-% Fettalkoholsulfate und
- (b) 5 bis 15 Gew.-% Olefinsulfonate,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengen zu 100 Gew.-% ergänzen, bestehen.

6. Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1 bei dem man die wäßrige Paste der Komponente (a) in Gegenwart der Komponente (b) einer Trocknung unter gleichzeitiger Granulierung unterwirft.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Granulierung in der Wirbelschicht durchführt.
8. Verwendung von Olefinsulfonaten in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% zur Verbesserung der Kaltwasserlöslichkeit von Fettalkoholsulfat-Granulaten.
9. Verwendung der Olefinsulfonat-Fettalkoholsulfat-Granulate nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3815 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/09739	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/12/1998
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐

Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐

Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. --



wie vom Anmelder vorgeschlagen



keine der Abb.



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

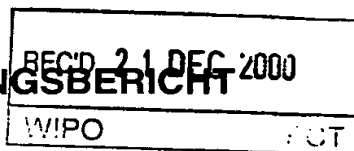
THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3815 PCT-BB	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09739	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 19/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D17/06		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 07/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.12.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Schambeck, W Tel. Nr. +49 89 2399 2135 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Den im Recherchenbericht genannten Dokumenten ist keine Offenbarung eines (ausschließlich) aus Fettalkoholsulfat und Olefinsulfonat bestehenden Tensidgranulats zu entnehmen, geschweige denn eine Anregung dahingehend, daß Olefinsulfonate geeignet sein können, die Kaltwasserlöslichkeit von Tensidgranulaten auf der Basis von Fettalkoholsulfaten zu verbessern.

Bei dieser Sachlage sind die durch die unabhängigen Ansprüche 1 und 8 und die abhängigen Ansprüche 2 bis 7 und 9 umschriebenen Erfindungen als neu und auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhend zu beurteilen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/865549
Translation
5060

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

2

Applicant's or agent's file reference H 3815 PCT-BB	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09739	International filing date (day/month/year) 10 December 1999 (10.12.99)	Priority date (day/month/year) 19 December 1998 (19.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/06		
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH		

RECEIVED
SEP 19 2001
TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 July 2000 (07.07.00)	Date of completion of this report 19 December 2000 (19.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09739

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-9, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/09739

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The search report citations do not disclose any surfactant granulate comprising (exclusively) fatty alcohol sulphate and olefin sulphonate, and much less suggest that olefin sulphonates could be suitable for enhancing the solubility in cold water of surfactant granulates based on fatty alcohol sulphates.

In these circumstances, the inventions defined in independent Claims 1 and 8 and dependent Claims 2-7 and 9 should be considered to be novel and to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)